

aspectos de la corrosión atmosférica de aceros autopasivables *

J.L. Gautier y R. Fuentealba**

RESUMEN: Se estudia la corrosión de aceros Corten y Corcap en un medio que representa una atmósfera urbana industrial. Se compara el comportamiento frente a un acero al carbono corriente. La pasivación de los aceros especiales se logra mediante un ensayo acelerado de inmersiones y emersiones alternadas. La velocidad de corrosión instantánea se mide mediante técnicas electroquímicas de resistencia de polarización. Se discute el efecto que tiene un tratamiento térmico sobre el comportamiento a la corrosión. La capa de pasivación se determina mediante espectroscopia infrarroja y Mössbauer.

SUMMARY: The corrosion behaviour of Corten and Corcap steels was studied in an environment which represents an industrial urban atmosphere. This behaviour was compared with that of a normal carbon steel. The pasivation of the special steel was proformed through an immersion-emersion test. The corrosion rate was determinated by electrochemical measurement. The influence of a thermal treatment on the corrosion behaviour was discussed. The composition of the protective layer was analyzed through IR and Mössbauer spectroscopic methods.

* Manuscrito revisado y aprobado en forma definitiva en mayo de 1982.

** Departamento de Química, Facultad de Ciencia, Universidad de Santiago de Chile (ex-Universidad Técnica del Estado).

INTRODUCCION

El estudio de la corrosión de diferentes materiales y el de los métodos para prevenirla es un proceso que necesita de todo el esfuerzo que sea posible, especialmente en los momentos actuales, en que es preciso economizar la energía necesaria para su obtención y además evitar el agotamiento de los recursos naturales existentes.

La tecnología ha desarrollado materiales metálicos, como aceros inoxidable y aceros patinables de baja aleación en cobre, que presentan una buena resistencia a la corrosión atmosférica, debido a la existencia de una película protectora de naturaleza compleja.¹ Las características protectoras de las pátinas formadas sobre aceros en la atmósfera, dependen de la composición de la aleación, del medio agresivo y de la radiación térmica.² La literatura ha señalado que la capa pasivante estaría constituida por goethita o akaganita, o bien, lepidocrita y magnetita.^{3,4}

En el presente trabajo, se aplica un ensayo acelerado de corrosión basado en la inmersión y emersión de probetas en un electrolito que representa la agresividad de una atmósfera industrial urbana, con el fin de comparar la corrosión de aceros Corten, Corcap, al carbono y una aleación especial de 4,60/o en cobre, con y sin tratamiento térmico. La naturaleza de la capa protectora se analiza por espectroscopia Mössbauer e infrarroja.

PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras sometidas a ensayo, consistieron en aceros Corten, Corcap, al carbono y una aleación especial con 4,60/o de cobre. En la Tabla 1 se muestra la composición química de los aceros estudiados. Las probetas, de área geométrica 1 cm², fueron montadas en resina Transoptic Bühler para formar los electrodos, los cuales se pulieron mecánicamente hasta brillo especular, se desengrasaron en metanol-acetona y fueron decapados con ácido nítrico al 10/o.

Se registró el potencial de corrosión obtenido de las muestras, con el tiempo de exposición, inmediatamente antes de cada inmersión, utilizando el método de inmersiones-emersiones alternadas.⁵

El trazado de las curvas de polarización potenciodinámicas se obtuvieron mediante un potenciostato PINE y un inscriptor XY Omnigraphic-Houston. La celda de medición fue de tres electrodos, termostata a 25°C, que contenía un electrodo auxiliar de platino de 50 cm² de área. El potencial del electrodo de trabajo fue medido respecto al ECS, ubicado fuera de la celda y conectado a través de un puente electrolítico formado por la misma solución agresiva.

La atmósfera urbana industrial fue simulada mediante una solución acuosa de bisulfito de sodio 10⁻⁴M, cuyo pH fue 4,6. Para estudios en atmósfera inerte, se utilizó la solución purgada con nitrógeno purificado.

TABLA 1.
Composición química de los aceros estudiados (o/o)*

Muestra	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	V	Ti	Cu
CORTEN	0,10	0,41	0,10	0,038	0,40	0,21	<0,27	0,01	<0,01	0,24
CORCAP	0,09	0,92	0,017	0,049	0,19	0,21	0,36	0,05	<0,01	0,28
Al C	0,45	0,8	0,02	0,04	0,20	0,004	0,005	0,05	<0,01	0,026

* La diferencia corresponde a Fe.

Se determinaron las velocidades de los aceros con y sin tratamiento térmico en función del tiempo de exposición, mediante la técnica de resistencia de polarización corregida por caída óhmica.⁶ El tratamiento térmico consistió en un recocido austenítico a 1.200°C durante 1 hora, seguido de un temple energético en mezcla de hielo-agua-cloruro de sodio.

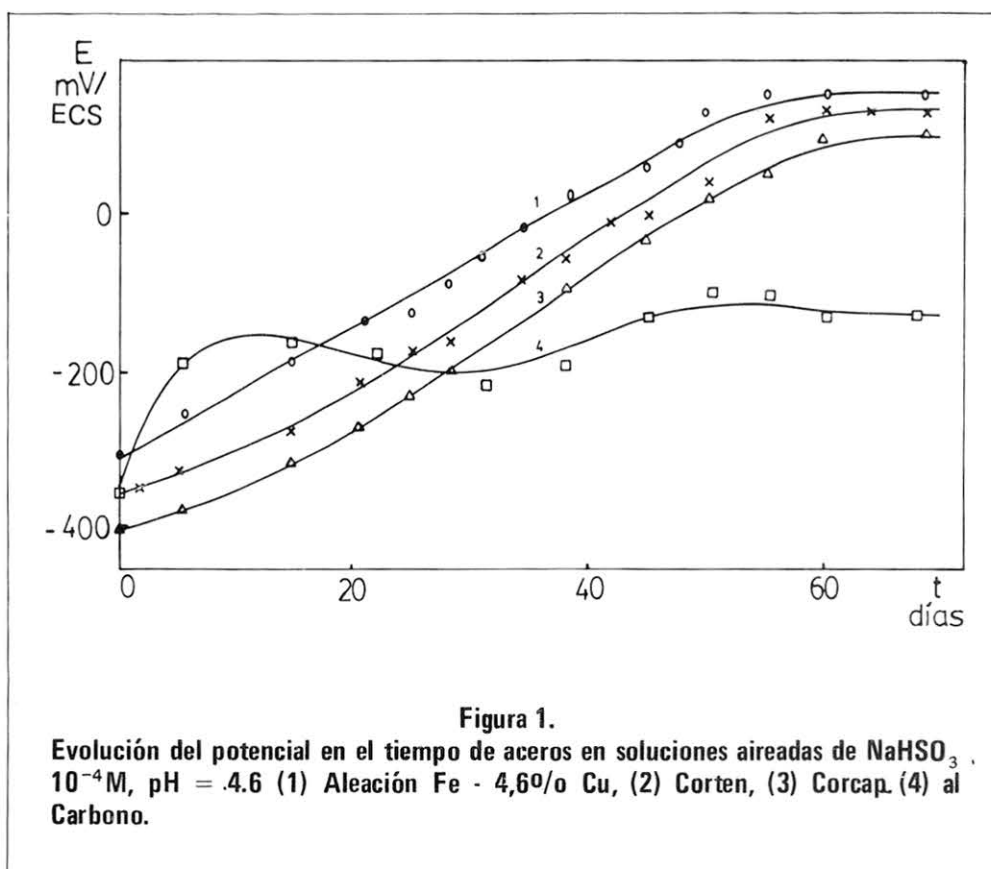
Las mediciones de infrarrojo se realizaron en un espectrómetro Perkin-Elmer 735-B, la exploración se efectuó entre 400 y 4.000 cm⁻¹ empleando KBr. Para las mediciones de

espectroscopia Mössbauer se utiliza una fuente de Co^{57} en Pd, un contador proporcional y un analizador multicanal Nuclear Data con 1024 canales. El ajuste de los datos a curvas teóricas mediante análisis de regresión no lineal se realizó con un minicomputador Radio Shack Modelo TRS-80.

RESULTADOS

1. Curvas potencial-tiempo de exposición.

La figura 1 muestra la evolución del potencial de corrosión de las cuatro probetas en función del tiempo de exposición. Se observa una notable diferencia en la evolución del potencial para los aceros autoprotectores y el acero corriente. Este último alcanza rápidamente un aumento de potencial, para luego presentar disminuciones y aumentos alternados que señalan inestabilidad de la capa protectora por tendencia al descascaramiento, por lo que no resulta protectora. Por el contrario, en el caso de los aceros que contienen cobre (de baja y alta aleación) la evolución hasta valores nobles de potencial se realiza de forma regular en el tiempo. Esta diferencia no puede ser atribuida a factores solamente de adherencia, sino que debe pensarse en una diferente naturaleza de los productos de corrosión pasivantes. Si bien estos productos de corrosión, en todos los casos corresponden a óxidos de hierro que son los componentes del conocido óxido o herrumbre, estos óxidos sufren evoluciones químicas que, en el caso de los aceros especiales, conducen finalmente a la formación de óxidos protectores y firmemente adheridos, sobre la superficie metálica. Se han propuesto, como mecanismos aplicables en corrosión atmosférica, el ciclo de regeneración de ácido sulfúrico o el ciclo electroquímico,⁷ sin embargo, estos mecanismos son muy generales, dada la poca precisión de que se dispone en la actualidad de las especies químicas con características pasivantes y que se forman en un determinado período del proceso corrosivo.



2. Curvas de polarización.

Un comportamiento acorde con la naturaleza autoprotectora de los aceros especiales y de la aleación con 4,60/o de Cu lo muestran las figuras 2 y 3. La figura 2 representa la curva de polarización anódica de un acero Corcap y la figura 3 corresponde a la curva del acero Corten. Ambos se encuentran en una solución de aireada de bisulfito de sodio 10^{-4} M y nitrato de amonio 1M, tamponado a pH = 5. En ambos casos, se puede interpretar el siguiente comportamiento. El primer tramo anódico hasta el punto A corresponde a la reacción de disolución del metal, esto es, $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$. El tramo AB corresponde a la formación de una capa porosa debido a la interacción entre iones metálicos y los aniones de la solución. Aquí es posible la formación de compuestos hidratados de los productos de corrosión, en su mayoría $\text{Fe}(\text{OH})_2$ que son adsorbidos en la interfase. En el tramo BC las especies hidroxiladas alcanzan un grado de cubrimiento superficial máximo. La especie $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ad, se transforma en $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ad, que tiene un mayor carácter pasivante, consecuencia de su mayor insolubilidad ($\text{pK Fe}(\text{OH})_3 = 37,42$). Por lo tanto, a partir del punto B comenzaría la pasivación, que hace descender la corriente hasta valores de microamperes por centímetro cuadrado. La evolución de estos productos, ocurriría según las siguientes reacciones propuestas por algunos autores,⁸ generando, ya sea $\gamma \text{Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 o una mezcla de ellos.

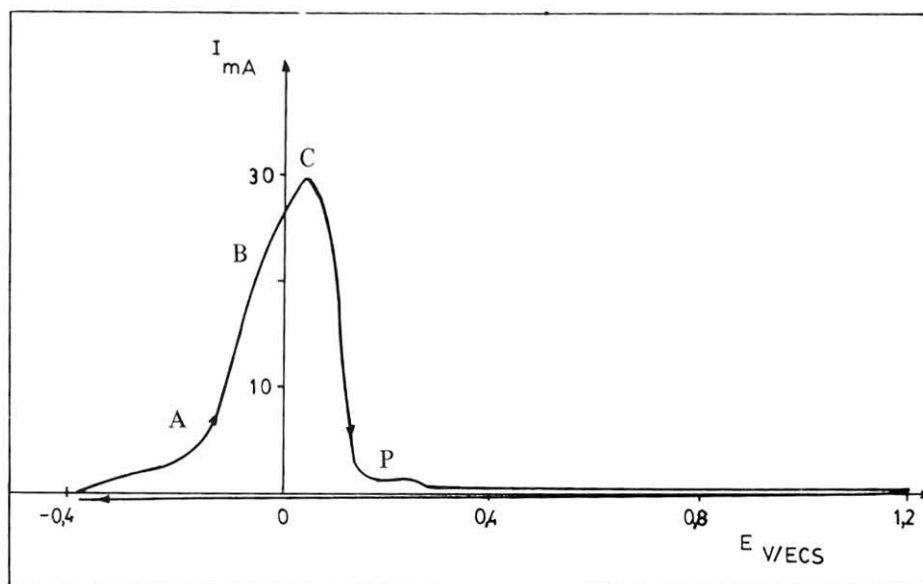
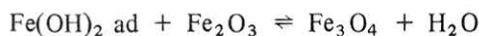
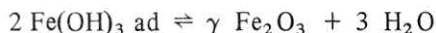


Figura 2.

Curva de polarización de Corcap en solución de aireada de NaHSO_3 10^{-4} M, NaNO_3 10^{-4} M pH = 5 • $v = 1\text{V/min}$.

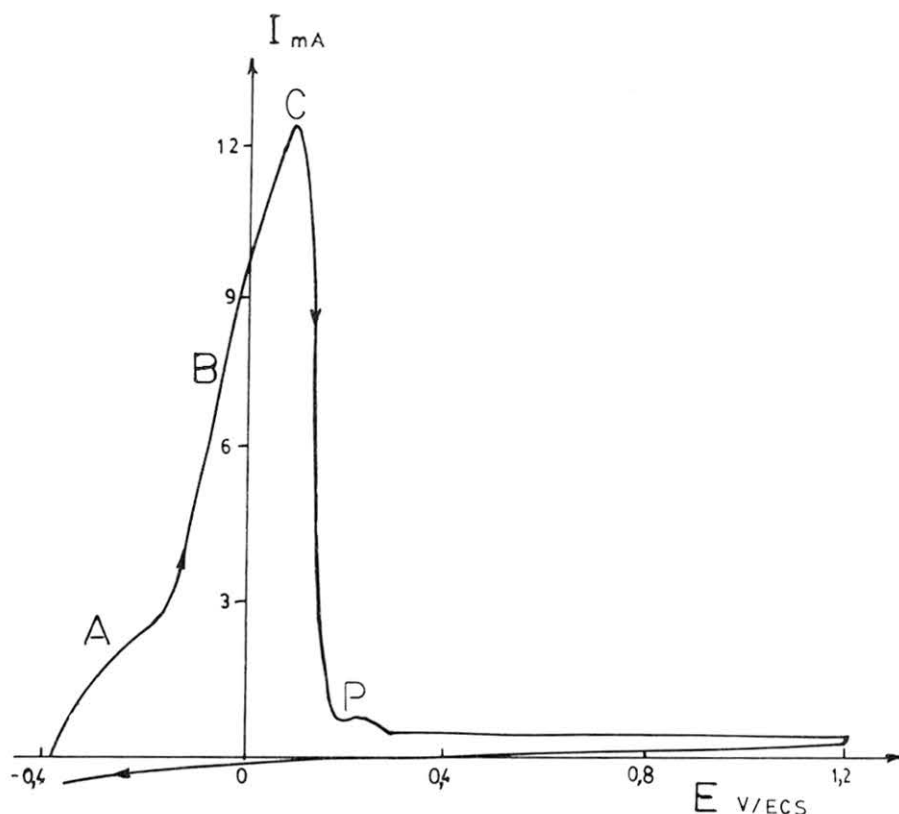
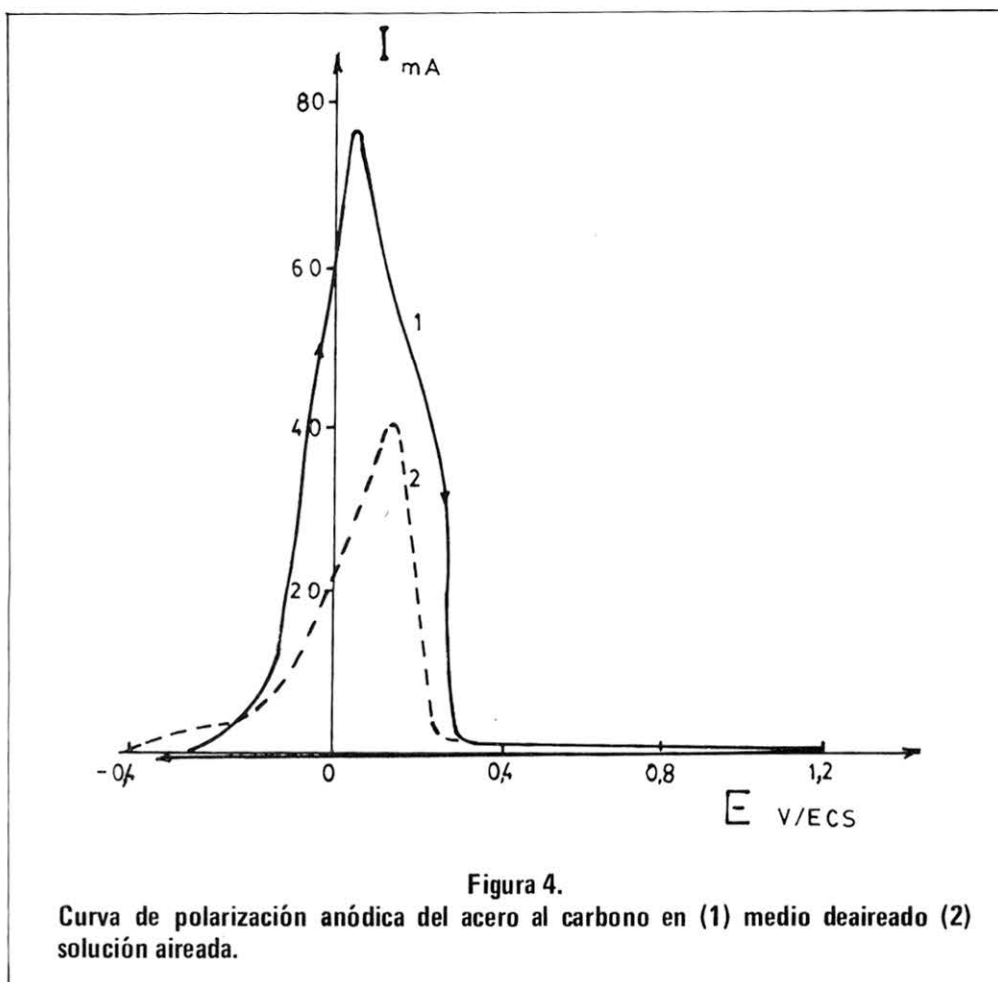


Figura 3.
Polarización del acero Corten. $v = 1\text{V/min.}$

El pequeño valor de corriente residual que se observa a partir de la pasivación, corresponde a la cantidad de corriente necesaria para mantener estable la capa de protección. Esta capa protectora, y por ende la pasivación, se logra cuando está presente la especie Fe(III) adsorbida sobre el electrodo, como ha sido señalado.⁹ Finalmente, se observó una ruptura de pasividad a valores de 1.250 mV/ECS , donde comienza la evolución de oxígeno proveniente de la descomposición electrolítica del medio.

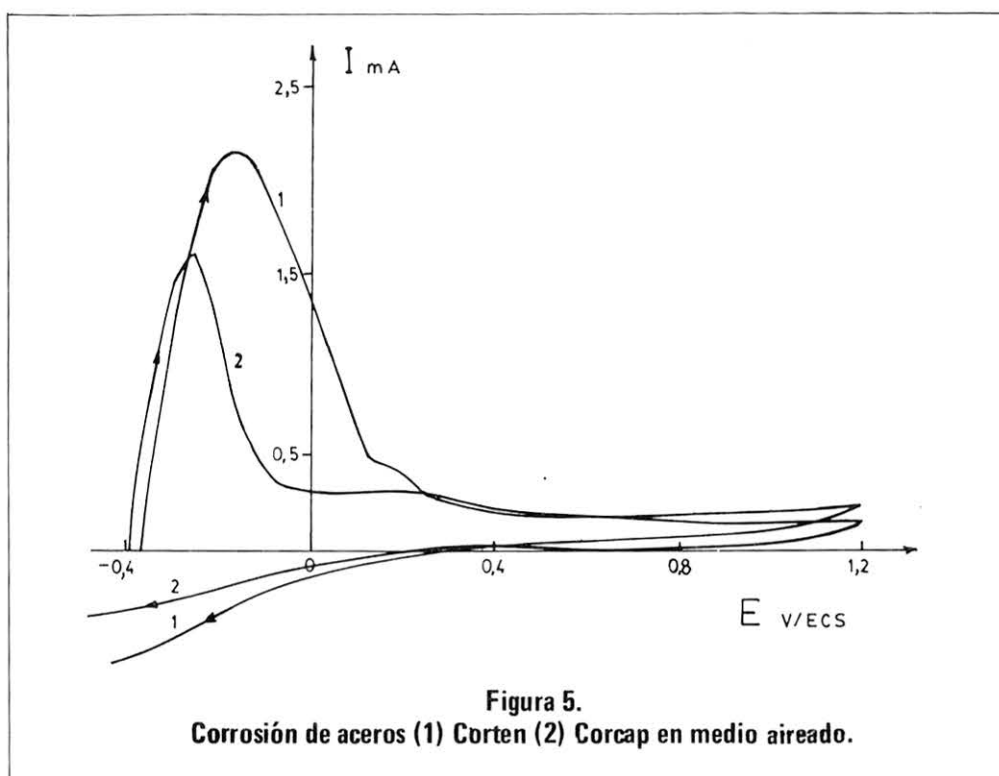
Se observa una diferencia notoria en las corrientes máximas de pasivación (I_p) entre ambos aceros. Para el Corcap puede aceptarse que el grado de cubrimiento de las especies pasivantes es bajo y que la consolidación de la capa a través de las transformaciones estructurales es menos favorable. Si se compara la curva 1 (figura 4), que corresponde a la curva de polarización del acero corriente en el mismo medio, con las curvas anteriores, es posible observar la mayor actividad de este material, reflejada por el valor de corriente y de tensión necesarios para alcanzar la pasivación. El potencial de pasivación se encuentra a 600 mV más anódico que el potencial de corrosión, lo que indicaría que, en condiciones naturales, existe una dificultad termodinámica para alcanzar la protección. Este comportamiento estaría de acuerdo con los resultados de la figura 1.



El análisis de difracción por rayos X, no mostró la existencia de óxidos de cobre en la capa pasivante, a pesar de que se obtiene Cu_2O , si se expone cobre en una solución de bisulfito de sodio 10^{-4}M . Según esto, podría aceptarse que el rol de los iones Cu^{2+} , podría ser el de catalizar la formación de una capa interna protectora de $\alpha\text{-FeOOH}$,¹⁰ que se formaría a partir de los iones Fe^{2+} existentes en las cavernas ácidas bajo la capa de $\gamma\text{-FeOOH}$ que se encuentra en contacto con el electrolito.¹¹ El cobre tiene por efecto contribuir al aumento del potencial de la interfase orín/solución (figura 1).

3. Efecto del oxígeno

Para observar el efecto del oxígeno, en la formación del film protector, se trazaron las mismas curvas, similares a las anteriores, en un medio aireado. La figura 5 corresponde a las curvas de polarización anódica de los aceros Corcap y Corten respectivamente. El acero corriente se muestra en la figura 4, curva 2. Si se comparan estas curvas con las obtenidas en medio saturado en nitrógeno, puede constatar que los procesos de disolución anódica con formación de un film protector, se ven notablemente reducidos. Primeramente, el potencial de pasivación se sitúa más próximo al potencial de circuito abierto, por lo que se vería favorecida la pasivación en condiciones naturales. El bajo valor de corriente I_p en medio oxigenado, indicaría que el mecanismo para alcanzar el estado pasivo, es la formación directa de una película de óxidos compacta sobre la superficie metálica, sin pasar necesariamente por etapas intermedias de formación de óxidos no protectores. El pequeño valor de la corriente residual de pasivación (del orden de μA), hace pensar que el film protector tendría características no porosas y correspondería a una película pasivante neta.



Para el caso de un acero corriente, la pasivación se ve favorecida con la presencia de oxígeno al igual que en los aceros especiales, pero por los valores de corriente y voltajes de inicio de pasivación alcanzados, no se logra la protección que se encuentra en los aceros especiales (figura 4).

4. Velocidades de corrosión.

El comportamiento frente a la corrosión atmosférica, observado en las curvas potencial-tiempo y en las curvas de polarización, se hace notorio a través de las mediciones de las velocidades de corrosión instantánea en función del tiempo de exposición de los aceros. La Tabla 2 muestra los valores de velocidades de corrosión, expresados en microamperios por cm^2 para los cuatro aceros estudiados.

TABLA 2.
Velocidades de corrosión de aceros ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
en atmósfera urbana industrial

Tiempo de exposición (días)	Acero al C	Corcap (0,280/oCu)	Corten (0,240/o)	Especial (4,60/oCu)
0	14,8	12,3	14,3	12,5
10	7,3	6,7	6,3	5,2
20	7,0	4,2	4,0	3,6
35	5,0	1,9	1,6	1,2
50	4,3	1,2	1,0	0,4

Existe una concordancia entre los valores de potencial de corrosión obtenidos en la figura 1 y los valores de velocidad de corrosión. Es indudable que la adición de cobre a la matriz de hierro, favorece la formación de productos oxidados de corrosión compactos y bien adheridos, que son protectores. En el caso de acero corriente, sin contenido de cobre, no se alcanza un estado de pasivación, sino que un estado termodinámicamente activo o de corrosión. Al final del período de exposición se ha alcanzado un valor de potencial (aprox-100 mV/ECS) que en el diagrama potencial-pH^{1,12} corresponde a la zona de corrosión con disolución metálica.

En el caso de los aceros Corten, Corcap y de la aleación especial, se observa notoria disminución en la velocidad de corrosión en función del contenido de cobre, debido entonces a la consolidación de una capa conteniendo óxidos protectores. La adición de cobre tendría por efecto inhibir la formación de magnetita. Este óxido no protector, es el constituyente principal de los productos de corrosión de aceros corrientes.

5. Efecto del tratamiento térmico.

Los materiales de ensayo se sometieron a un tratamiento de recocido austenítico que permite homogeneizar el cobre en la matriz de ferrita. Con esto, se obtuvo una solución sólida de actividad química menor, debido a la distribución homogénea del cobre insoluble, que reduce la aparición de micropilas locales. El notorio efecto del cobre en la pasivación a tiempos prolongados de exposición se muestra en la Tabla 3, donde se presenta la velocidad de corrosión de los aceros sometidos al tratamiento térmico, en medio industrial urbano.

TABLA 3
Velocidad de corrosión de aceros sometidos a
tratamiento térmico ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

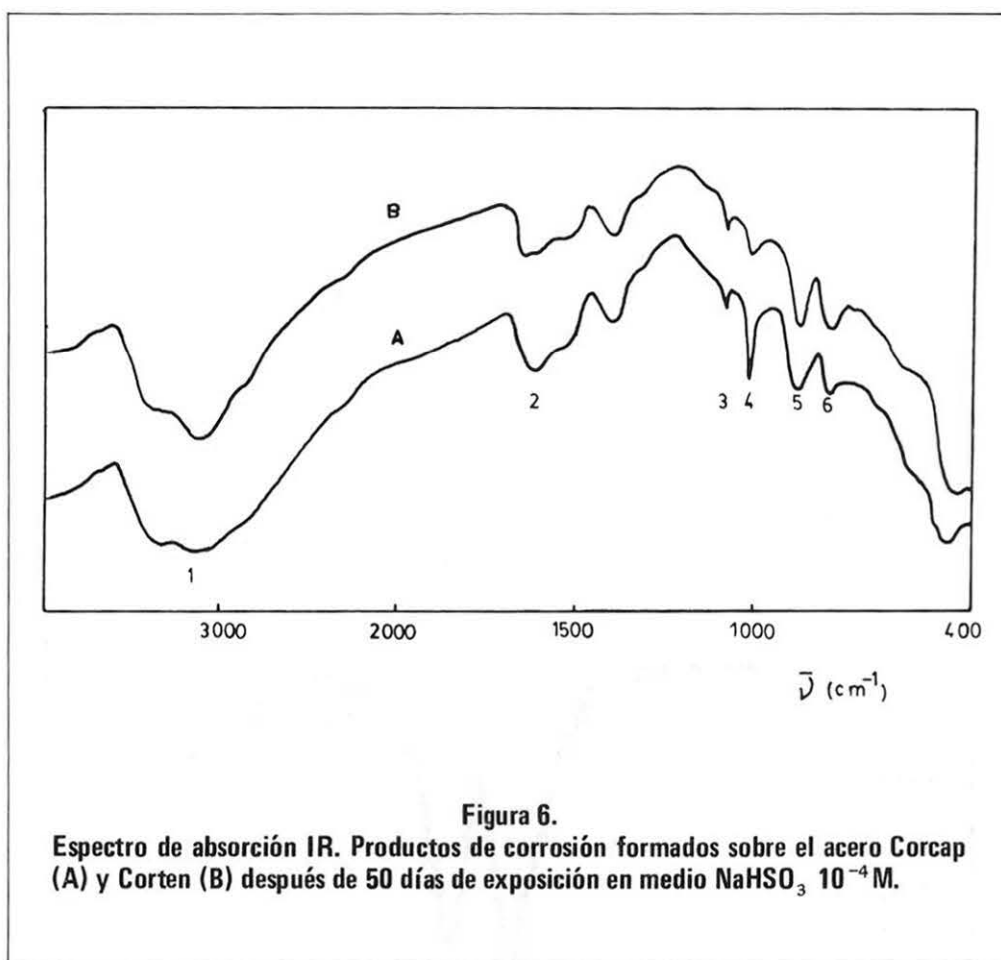
Tiempo (días)	Acero al C	Corcap	Corten	Especial
0	13,5	15,6	16,8	13,6
10	8,3	7,8	5,4	4,2
20	6,6	3,4	3,2	3,9
35	4,3	1,6	1,3	0,9
50	3,8	1,0	1,2	0,1

Se observa que el efecto del tratamiento térmico es determinante sólo en la aleación especial que contiene 4,60/o de cobre, mientras que prácticamente no tiene influencia en las otras muestras. Del diagrama de solubilidad del sistema Fe-Cu¹³ es posible determinar que la máxima solubilidad del cobre en un hierro α es de 1,80/o. Mayores cantidades favorecen la precipitación de la fase ϵ . Por lo tanto, el tratamiento térmico ha estabilizado la austenita a temperatura ambiente en el acero especial con 4.60/o de Cu.

6. Análisis de la capa protectora por espectroscopia I.R. y Mössbauer.

Los espectros IR de la capa superficial de pasivación de los aceros Corcap y Corten se muestran en la figura 6. Se observa que las bandas de absorción son similares, pudiéndose notar la existencia de 6 picos característicos, numerados del 1 al 6. El ancho de la banda, en ambos casos, es constante, pero se observan diferencias en la altura de los picos. Las bandas fueron asimiladas a los siguientes compuestos, según los datos existentes en la literatura.¹⁴





En el caso Corten, se observó en la banda 2 una superposición de picos correspondientes a α -FeOOH (1.630 cm^{-1}) y H_2O (1.620 cm^{-1}). También existe superposición en la banda 5 de α -FeOOH (886 cm^{-1}) y γ -FeOOH (881 cm^{-1}). Para ambos aceros se observa que la banda 1 corresponde a la superposición de las bandas características de H_2O , γ -FeOOH y un óxido hidratado no estequiométrico de fórmula $\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}$.

El análisis por espectroscopia Mössbauer de la capa pasivante formada sobre acero Corcap se muestra en la figura 7. Al comparar el espectro experimental obtenido a través de curvas primitivas ajustadas mediante regresión no lineal, con los espectros característicos de algunas especies hidroxiladas de hierro señaladas en la literatura,¹⁵ puede constatar que el doblete 1 corresponde a lepidocrita (γ -FeOOH) y el doblete 2 a maghemita (γ - Fe_2O_3). Es posible aceptar entonces la presencia de estas dos últimas especies, como las responsables de la pasividad de los aceros, ya que mediante esta técnica no fue posible detectar la existencia de α -FeOOH. Algunos autores,¹⁵ han señalado la dificultad de distinguir la fase α en presencia de otras especies hidroxiladas de hierro (III).

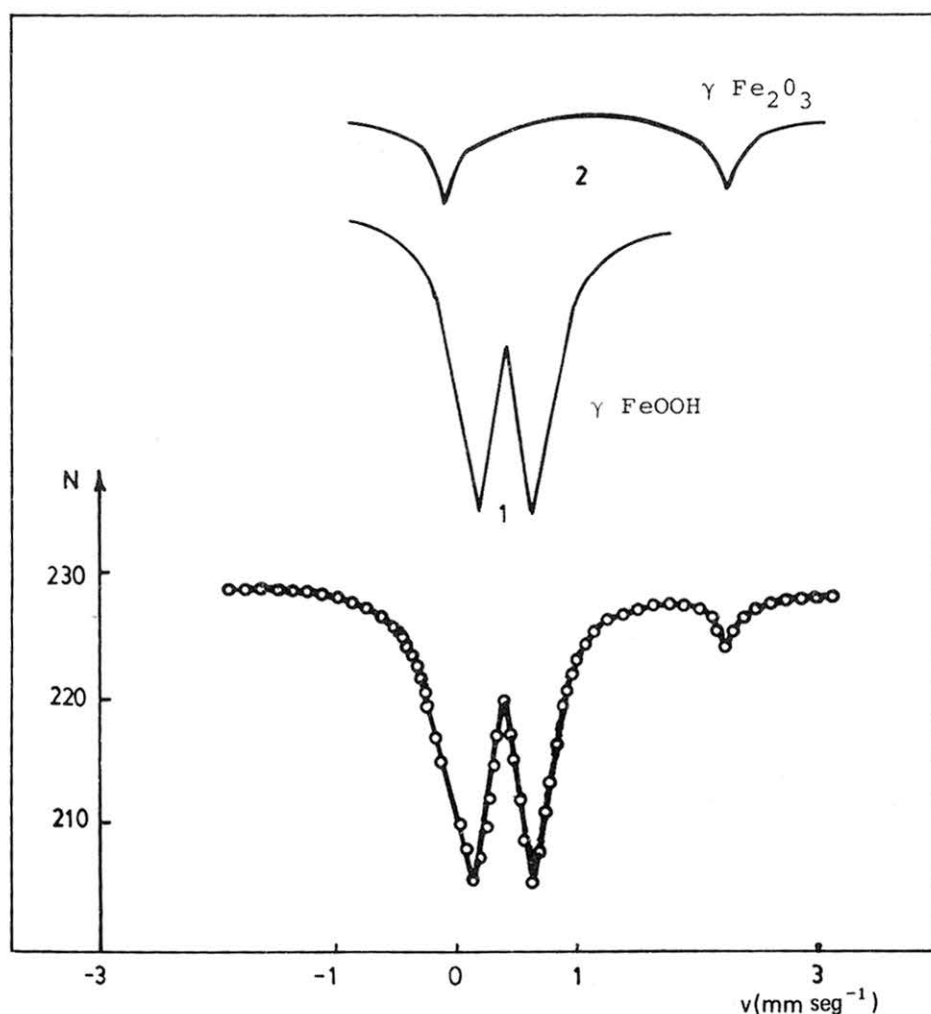


Figura 7.
Espectro Mössbauer de los productos de corrosión del acero Corcap después de 50 días de exposición en atmósfera industrial urbana.

Patinabilidad de aceros.

Se han utilizado como criterios de pasividad de aceros, métodos que consisten en determinar la ruptura periódica de la pasivación,¹⁶ determinación de los parámetros de pasividad en triples polarizaciones anódicas,¹⁷ cuantificación del consumo de O_2 , SO_2 o desprendimiento de hidrógeno.^{18,19}

En nuestro caso, ha resultado particularmente eficiente el parámetro Z , que corresponde a la razón de entre la cantidad de electricidad de pasivación requerida en medio deaerado, con respecto al medio aireado Q_p^o/Q_p^a . Se obtuvieron respectivamente para las probetas de Corten, Corcap y acero al carbono, valores de $Z = 0,55$; $0,79$ y $1,38$. Según esto, un material (acero) sería patinable si presentara $Z < 1$. A nuestro juicio, la evaluación de este parámetro

sería un criterio para discriminar rápidamente entre las propiedades pasivables y no pasivables de aceros.

CONCLUSIONES

Se ha mostrado, que mediante la adición de un contenido elevado de cobre, es posible mejorar notablemente las propiedades pasivantes de los aceros en atmósferas que contienen SO_2 . No se constató un efecto importante del tratamiento térmico para los aceros al carbono. Importante efecto se obtuvo en los aceros de baja aleación, mientras que en la aleación con elevado contenido de cobre, presentó un notable mejoramiento de las propiedades protectoras. La naturaleza de la capa responsable de la pasividad de estos materiales, correspondería a $\gamma\text{-FeOOH}$, $\alpha\text{-FeOOH}$ y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La acción del cobre sería a través de promover la formación de $\alpha\text{-FeOOH}$ a partir de $\gamma\text{-FeOOH}$, que se formaría en los estados iniciales, durante el proceso de pasivación. A pesar de las ventajas que presentaría el cobre en mejorar las propiedades anticorrosivas de los aceros, tiene el inconveniente práctico de modificar sus propiedades mecánicas cuando el agregado de cobre supera su solubilidad en la matriz de hierro.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Dr. Ramón Latorre por la realización de los espectros Mössbauer; al Dr. Bernd Schulz por la fabricación de la aleación especial y a DIPLAN II-DICYT por el apoyo financiero para la realización del trabajo.

BIBLIOGRAFIA

1. POURBAIX, M. y POURBAIX, A., Cebelcor Rapport Techniques, **107**, RT 147 (1968).
2. ROSALES, B.M. y AYLLON, E.S., Corrosión y Protección X N° 4 (1979).
3. MISAWA, T., KYUMO, T., SNETAKA, W. y SHIMODAIRA, S., Corros. Sc. **11**, 35 (1971).
4. SCHWARTZ, H., Werkstoffe und Korrosion, **8**, 648 (1972).
5. POURBAIX, M., Cebelcor Rapport Techniques, **109**, RT 160 (1969).
6. GAUTIER, J.L., FUENTEALBA, R. y ROMERO, J., Anales Conamet **79**, 692 (1979).
7. EVANS, U.R. y TAYLOR, C.A.J., Corros. Sc. **12**, 227 (1972).
8. LORBEER, P. y LORENZ, W.J., Electrochim. Acta, **25**, 375 (1980).
9. AMEIROLO, F. y SHREBLER, R.S., Bol. Soc. Chilena Qca. **XXVII**, N° 1, 70 (1982).
10. MISAWA, T., ASAMI, K., HASHIMOTO, K. y SHIMODAIRA, S., Corros. Sc. **14**, 279 (1974).
11. MIRANDA, L.R., Cebelcor Rapport Techniques, **125**, RT 221 (1974).
12. POURBAIX, M., "Atlas d'Equilibres Electrochimiques", Ed. Gauthier-Vilars, París, (1964).
13. DE SY, A., "Possible substitution of part of the Nickel by Copper in Martensitic Modular Iron", 1st. Ed. Univ. Ghent (1970).
14. ROSALES, B.M. y TAYLOR, C.A.J., Corros. Sc. **12**, 227 (1972).
15. GRAHAM, J. y COHEN, M., Corrosion-NACE, **32**, 11 (1976).
16. GIULIANI, L., AGABIO, G. y BOMBARA, G., Corros. Sc. **11**, 403 (1971).
17. BUENO, R., AGABIO, C. y BOMBARA, G., Br. Corros. J. **7**, 122 (1972).
18. LEGAULT, R.A., MORI, S. y LECKIE, H.P., Corrosion **29**, 169 (1973).
19. HISSEL, J. y LILET, L., Cebelcor, **124**, RT 217 (1974).